

学校编码 : 10384

分类号_____密级_____

学 号 : B200136001

UDC_____

厦 门 大 学
博 士 学 位 论 文

树状大分子的合成和应用研究

Study on the Synthesis and Application of Dendrimers

韩 巧 荣

指导教师姓名 : 丁 马 太 教 授

夏 海 平 教 授

专 业 名 称 : 高分子化学与物理

论文提交日期 : 2004 年 7 月

论文答辩时间 : 2004 年 7 月

学位授予日期 : 2004 年 月

答辩委员会主席 : _____

评 阅 人 : _____

2004 年 7 月

树状大分子的合成和应用研究

韩巧荣

指导教师

丁马太教授

夏海平教授

厦门大学

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文,是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果,均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人(签名):

年 月 日

目 录

中文摘要	1
英文摘要	1
第一章 绪论	1
1.1 树状大分子简介	1
1.2 树状大分子的应用及前景	2
1.2.1 医学领域的应用	2
1.2.2 催化剂方面的应用	8
1.2.3 纳米材料方面的应用	14
1.2.4 光电材料方面的应用	24
1.2.5 膜材料、液晶、涂层方面的应用	28
1.2.6 表面活性剂方面的应用	30
1.2.7 主体分子方面的应用	31
1.2.8 其他领域的应用	32
1.3 本论文的设想与目的	33
1.4 参考文献	34
第二章 树状大分子 PAMAM-FCD 的合成及性能研究	45
第一节 PAMAM-FCD 的合成及金属/有机杂化材料的荧光性能研究	45
2.1.1 前言	45
2.1.2 实验部分	46
2.1.2.1 试剂与仪器	46
2.1.2.2 合成路线	46
2.1.2.3 合成实验	47
2.1.2.4 溶解性实验	48
2.1.2.5 各代PAMAM及修饰后产物的结构示意图	48
2.1.3 结构表征	49

2.1.3.1 基质辅助激光解吸电离-飞行时间质谱简介.....	49
2.1.3.2 PAMAM(1-5G)-FCD 的红外.....	54
2.1.3.3.PAMAM(1-5G)-FCD 的 ^1H NMR 分析.....	55
2.1.3.4 PAMAM(1G)-FCD 的元素分析.....	58
2.1.4 结果与讨论.....	58
2.1.4.1 Sn^{2+} 浓度对 PAMAM(1-5G)-FCD 溶液荧光性能的影响.....	60
2.1.4.2 Fe^{3+} 浓度对 PAMAM(1-3G)-FCD 溶液荧光性能的影响.....	69
2.1.4.3 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 浓度对 PAMAM(1-3G)-FCD 溶液荧光性能的影响.....	72
2.1.4.4 Cu^{2+} 浓度对 PAMAM(1-3G)-FCD 溶液荧光性能的影响.....	73
2.1.5 小结.....	76
第二节 树状大分子 PAMAM-FCD 的吸附性能研究.....	76
2.2.1 前言.....	76
2.2.2 实验部分.....	77
2.2.3 结果与讨论.....	78
2.2.3.1 PAMAM(1-5G)-FCD 吸附荧光桃红性能研究.....	78
2.2.3.2 PAMAM(1-5G)-FCD 吸附曙红 B 性能研究.....	83
2.2.3.3 PAMAM(1-5G)-FCD 吸附甲基蓝 MB 性能研究.....	86
2.2.3.4 树状大分子 PAMAM-FCD 的缓释性能研究.....	88
2.2.4 结论.....	88
2.2.5 参考文献.....	89

第三章 树状大分子 PAMAM-AND 的合成及性能研究..... 91

3.1 前言.....	91
3.1.1 无机材料、有机高分子材料及生物物质的特点.....	91
3.1.2 制备手段.....	92
3.1.3 无机、有机物纳米杂化的基本原理.....	92
3.1.4 杂化类型.....	92
3.1.5 杂化材料的表征.....	94
3.1.6 功能型杂化材料.....	94

3.1.7 应用和前景.....	95
3.2 实验部分	96
3.2.1 试剂与仪器.....	96
3.2.2 PAMAM(1-4G)-AND 的合成.....	97
3.3 结构表征	97
3.3.1 红外.....	97
3.3.2 MALDI-TOF.....	98
3.3.3 ^1H NMR.....	99
3.4 结果与讨论	102
3.4.1 各代产物 PAMAM-AND 的荧光性能研究.....	102
3.4.2 金属离子浓度对 PAMAM-AND 溶液的荧光性能及紫外吸收的影响..	103
3.4.2.1 Sn^{2+} 浓度对 PAMAM-AND 溶液的荧光性能的影响.....	103
3.4.2.2 紫外分析.....	106
3.4.2.3 Cu^{2+} 浓度对 PAMAM-AND 溶液的荧光性能的影响.....	108
3.4.3 吸附性能研究.....	110
3.4.3.1 PAMAM-AND 体系吸附 EB 性能研究.....	110
3.4.3.2 PAMAM-AND 体系吸附 PHL 的性能研究.....	114
3.4.4 缓释性能研究.....	117
3.5 结论	117
3.6 参考文献	118
 第四章 树状大分子 PAMAM-BPA 的合成及性能研究	 120
4.1 前言	120
4.2 实验部分	120
4.2.1 试剂与仪器.....	120
4.2.2 PAMAM(1-4G)-BPA 的合成.....	121
4.3 结构表征	121
4.3.1 红外.....	122
4.3.2 MALDI-TOF.....	122
4.3.3 ^1H NMR.....	123

4.4 结果与讨论.....	126
4.4.1 代数对 PAMAM-BPA 溶液荧光的影响.....	126
4.4.2 浓度对 PAMAM(3G)-BPA 溶液荧光性能的影响.....	126
4.4.3 金属离子浓度对 PAMAM-BPA 溶液荧光性能的影响.....	127
4.4.3.1 Sn^{2+} 浓度对 PAMAM(1-4G)-BPA 溶液荧光性能的影响.....	127
4.4.3.2 Cu^{2+} 浓度对 PAMAM-BPA 溶液荧光性能的影响.....	132
4.4.4 吸附染料性能研究.....	134
4.4.4.1 吸附 EB 性能研究.....	134
4.4.4.2 吸附染料 PHL 性能研究.....	137
4.5 结论.....	141
4.6 参考文献.....	142
 第五章 论文的创新性和研究工作的展望.....	143
5.1 论文的创新性.....	143
5.2 研究工作的展望.....	144
 附录：攻博期间发表和交流的论文.....	145
致谢.....	146

CONTENT

Abstract in Chinese	
Abstract in English	
Chapter 1 The Review of Dendrimers	1
1.1 The introduction of dendrimers	1
1.2 The application and the future of dendrimers	2
1.2.1 The application in medicine.....	2
1.2.2 The application in catalyst.....	8
1.2.3 The application in nanomaterials.....	14
1.2.4 The application in photoelectricity materials.....	24
1.2.5 The application in liquid crystal, film and coat.....	28
1.2.6 The application in surfactant.....	30
1.2.7 The application in host.....	31
1.2.8 The application in other field.....	32
1.3 The scheme and objective of this dissertation	33
1.4 References	34
Chpater 2 Study on the Synthesis and Properties of PAMAM-FCD	
Dendrimers	45
Section 1 Study on the synthesis and fluorescent properties of PAMAM-	
FCD metal/organic hybrid materials	45
2.1.1 Introduction	45
2.1.2 Experimental	46

2.1.2.1 Materials and apparatus.	46
2.1.2.2 Synthetic route.	46
2.1.2.3 Synthetic experiment.	47
2.1.2.4 Resolvable experiment.	48
2.1.2.5 The structure of PAMAM and PAMAM-FCD.	48
2.1.3 Characterization.	49
2.1.3.1 The introduction of laser desorption/ionization-time of flight mass spectrometry.	49
2.1.3.2 The IR of PAMAM(1-5G)-FCD.	54
2.1.3.3 The $^1\text{HNMR}$ of PAMAM(1-5G)-FCD.	55
2.1.3.4 The element analysis of PAMAM(1G)-FCD.	58
2.1.4 Results and discussions.	58
2.1.4.1 The influence of the concentration of the Sn^{2+} on the fluorescent properties of PAMAM(1-5G)-FCD.	60
2.1.4.2 The influence of the concentration of the Fe^{3+} on the fluorescent properties of PAMAM(1-3G)-FCD.	69
2.1.4.3 The influence of the concentration of the Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} on the fluorescent properties of the PAMAM(1-3G)-FCD.	72
2.1.4.4 The influence of the concentration of the Cu^{2+} on the fluorescent properties of the PAMAM(1-3G)-FCD.	73
2.1.5 Conclusions.	75
Section 2 Study on the hosting properties of PAMAM-FCD dendrimers.	76
2.2.1 Introduction.	76
2.2.2 Experimental.	77
2.2.3 Results and discussions.	78
2.2.3.1 The study on the hosting properties of PAMAM-FCD dendrimers	

for the phloxine.....	78
2.2.3.2 The study on the hosting properties of PAMAM-FCD dendrimers for the eosin B.....	83
2.2.3.3 The study on the hosting properties of PAMAM-FCD dendrimers for the methyl blue.....	86
2.2.3.4 The study on the control release properties of PAMAM-FCD dendrimers.....	88
2.2.4 Conclusions.....	88
2.2.5 References.....	89

Chapter 3 Study on the Synthesis and Properties of PAMAM-AND

Dendrimers.....	91
3.1 Introduction.....	91
3.1.1 The characteristic of inorganic materials, organic polymer materials and biological substance.....	91
3.1.2 Preparing method.....	92
3.1.3 The basic hybrid theory of inorganic/organic materials.....	92
3.1.4 The kinds of the hybrid.....	92
3.1.5 The characterization of hybrid materials.....	94
3.1.6 Functional hybrid materials.....	94
3.1.7 Application and future.....	95
3.2 Experimental.....	96
3.2.1 Materials and apparatus.....	96
3.2.2 The synthesis of the PAMAM(1-4G)-AND.....	97
3.3 Characterization.....	97
3.3.1 IR.....	97

3.3.2 MALDI-TOF.....	98
3.3.3 ¹ HNMR.....	99
3.4 Results and discussions.....	102
3.4.1 The study on the fluorescent properties of PAMAM-AND.....	102
3.4.2 The influence of the concentration of the metal ions on the fluorescent properties and the UV spectra of the PAMAM-AND solution.....	103
3.4.2.1 The influence of the concentration of the Sn ²⁺ on the fluorescent properties of the PAMAM-AND solution.....	103
3.4.2.2 UV analysis.....	106
3.4.2.3 The influence of the concentration of the Cu ²⁺ on the fluorescent properties of the PAMAM-AND solution.....	108
3.4.3 The study on the hosting properties.....	110
3.4.3.1 The study on the hosting properties of PAMAM-AND for the EB. .	110
3.4.3.2 The study on the hosting properties of PAMAM-AND for the PHL.	114
3.4.4 The study on the control release properties.....	117
3.5 Conclusions.....	117
3.6 References.....	118

Chapter 4 Study on the Synthesis and Properties of PAMAM- BPA

Dendrimers.....	120
4.1 Introduction.....	120
4.2 Experimental.....	120
4.2.1 Materials and apparatus.....	120
4.2.2 The synthesis of the PAMAM(1-4G)-BPA.....	121
4.3 Characterization.....	121
4.3.1 IR.....	122

4.3.2 MALDI-TOF.....	122
4.3.3 ¹ HNMR.....	123
4.4 Results and discussions.....	126
4.4.1 The influence of the generation of the PAMAM-BPA on their fluorescent properties.....	126
4.4.2 The influence of the concentration of PAMAM(3G)-BPA on its fluorescent properties.....	126
4.4.3 The influence of the metal ions on the fluorescent properties of the PAMAM-BPA solution.....	127
4.4.3.1 The influence of the concentration of Sn ²⁺ on the fluorescent properties of the PAMAM(1-4G)-BPA solution.....	127
4.4.3.2 The influence of the concentration of Cu ²⁺ on the fluorescent properties of the PAMAM(1-4G)-BPA solution.....	132
4.4.4 The study on the hosting dyes properties.....	134
4.4.4.1 The study on the hosting properties for the EB.....	134
4.4.4.2 The study on the hosting properties for the PHL.....	137
4.5 Conclusions.....	141
4.6 References.....	142
 Chapter 5. Innovation and Future Work.....	 143
5.1 Innovations.....	143
5.2 Future work.....	144
 Appendix: Publication During PhD Study.....	 145
Acknowledgements.....	146

树状大分子的合成和应用研究

摘 要

本论文共分五章,包括树状大分子的研究进展;树状大分子 PAMAM-FCD 的合成与应用;树状大分子 PAMAM-AND 的合成与应用;树状大分子 PAMAM-BPA 的合成与应用;研究工作的结论与展望。

第一章为绪论,评述了树状大分子在现代生物医学和催化、纳米、以及光电材料等方面的重要意义及该领域中已经取得的一些令人激动的研究成果。本章分为两部分,第一部分介绍了树状大分子的历史背景,第二部分主要从八个方面介绍了树状大分子在生物医学领域、催化、纳米、光电材料、膜材料、液晶、涂层、表面活性剂、作为容纳小分子的主体以及其它领域等方面的应用、合成方法、性质研究和研究进展。并在此基础上提出了本论文的研究设想。

第二章主要研究树状大分子 PAMAM-FCD 的合成与应用。该章的研究成果拓宽了树状大分子的应用范围,对发展树状大分子在有机/无机杂化材料和主客体方面的应用具有积极意义。本章分为两节。

第一节首次合成了外围由小分子 2-苄醛(FCD)修饰的 1-5 代树状大分子 PAMAM-FCD。树状大分子 PAMAM 是一种末端(外围)带有多个官能团(氨基)的聚酰胺-胺。我们对其外围进行了小分子 2-苄醛的修饰,得到一系列外围是西夫碱的树状大分子 PAMAM-FCD。未修饰的树状大分子 PAMAM 为粘稠体,而修饰后的产物为固体粉末,我们可以方便地通过红外、核磁、飞行质谱以及紫外等对其结构进行表征。未经修饰的 PAMAM 微溶于二氯甲烷、三氯甲烷中。而修饰后的产物可溶于这些溶剂中,因此我们可以利用其在这些溶剂中的溶解性研究该系列树状大分子 PAMAM-FCD 的性能。PAMAM-FCD 各代

产物的三氯甲烷溶液在紫外光激发时可发射蓝色荧光。对其各代产物进行金属离子的滴定实验，并用荧光分析法对其荧光性能变化进行了研究。向各代产物的三氯甲烷溶液中分别滴加亚锡离子、铁离子、铜离子、钴离子、镍离子等金属离子后，发现这些金属离子均可不同程度地增强 PAMAM-FCD 溶液的荧光。而通常情况下，铁、铜、钴等离子都是常见的荧光物质的荧光猝灭剂。对亚锡离子滴定实验的荧光分析结果表明，亚锡离子与 PAMAM-FCD 溶液中的 N 原子是按 1:1 的方式配位的。并且通过滴定过程中荧光强度的规律性升降现象进一步证明了亚锡离子与 N 原子的配位过程是由树状大分子的外围的 N 原子开始逐渐向树内部的 N 原子进行的。因此通过控制金属离子的滴加量可以得到精确控制结构和投料比的金属/有机树状大分子杂化材料。该系列杂化材料有望作为难得的蓝光区荧光杂化材料。而对铁离子、铜离子等金属离子的滴定实验的荧光分析中未发现明显的络合顺序。

第二节首次对树状大分子 PAMAM-FCD 作为小分子客体的主体性能进行了研究。并首次对 PAMAM-FCD 容纳染料小分子曙红 B 和荧光桃红的性能进行了研究，结果表明 PAMAM-FCD 对这些小分子的吸附性能与树状大分子的代数、浓度以及染料小分子的浓度和酸碱度有关。随着 PAMAM-FCD 代数的增加，其中容纳的染料小分子的浓度也随着增大。对于同一代产物而言，被容纳的小分子的浓度随着树状大分子的浓度的增大而增大，同时也随着染料小分子的浓度的增大而增大。不论是曙红 B 还是荧光桃红，PAMAM-FCD 对其容纳的能力都与这些染料分子的水溶液的 pH 值有关。酸性条件下，都有利于这些小分子被封装到树状大分子中。由于人体胃液的 pH 值为酸性，利用这种酸性条件下的染料小分子被封装到树状大分子中的性能，这些树状大分子有望作为医学上的药物载体。对吸附了染料分子的 PAMAM-FCD 的三氯甲烷溶液的缓释性能的研究结果表明，这些被吸附到树状大分子中的染料小分子都可被缓慢释放出去。因此利用这种缓释性能，有望将 PAMAM-FCD 作为小分子药物的缓释剂。

第三章首次合成了外围由小分子 9-蒽醛(AND)修饰的 1-4 代树状大分子 PAMAM-AND, 并对其性能进行了研究。各代产物都有望作为难得的蓝光区荧光材料。该章的研究成果进一步对亚锡离子与 PAMAM-AND 中的 N 原子杂化过程进行证明。不仅通过荧光分析的方法, 而且通过紫外分析的方法对亚锡离子与各代产物中的 N 原子的络合过程(由外逐渐向内)进行了进一步证明。紫外分析结果表明, 当 $[\text{Sn}^{2+}]/[\text{PAMAM-AND}]$ 的值小于或等于每代产物外围所含的 N 原子数时, 都会出现紫外等吸收点, 这是对 Sn^{2+} 与 PAMAM-AND 中的 N 原子按从外到内络合过程的进一步证明。各代产物的三氯甲烷溶液对小分子的吸附性能同样表明此系列树状大分子有望作为药物载体。对缓释性能的研究表明 PAMAM-AND 树状大分子对染料的缓释时间较短。在 24 小时内几乎所有被吸附的小分子均可被释放出去。因此该系列树状大分子也有望作为小分子药物的缓释剂。

第四章在第二章和第三章的基础上为了进一步研究外围小分子的结构对树状大分子 PAMAM 性能的影响, 首次合成了外围由小分子联苯甲醛(BPA)修饰的树状大分子 PAMAM-BPA, 并对其性能进行研究。该系列产物也有望作为难得的蓝光区荧光材料。各种金属离子的滴定实验的荧光分析结果表明, 亚锡离子与 PAMAM-BPA 中的 N 原子的络合过程同样是由树外围的 N 原子开始逐渐向树内部的 N 原子进行的。该系列产物对染料小分子的吸附能力都较 PAMAM-FCD、PAMAM-AND 各代产物的吸附能力强。说明外围小分子(即修饰基团)的结构会影响 PAMAM 的性能。

第五章总结了本论文研究工作的创新性, 并对该研究工作的进一步发展提出了设想。

关键词: 树状大分子, 树状聚酰胺-胺, 金属/有机树状大分子杂化材料, 荧光, 紫外等吸收点, 染料, 主客体, 控制释放, 西夫碱。

Study on the Synthesis and Application of Dendrimers

Abstract

This dissertation consists of five chapters, including the overview of the dendrimers, synthesis and application of novel PAMAM-FCD dendrimers; synthesis and application of novel PAMAM-AND dendrimers; synthesis and application of novel PAMAM-BPA dendrimers; the conclusion and prospect of the present research work.

In chapter one, highlights of new finding in dendrimers and its significance in modern biological medicine and catalyst, nanometer materials, light, electricity and so on. The history and background of dendrimers are viewed. The brief introduction and current development of the dendrimers in biological medicine, catalyst, nanometer, light and electricity materials, film materials, liquid crystal, dope, surfactant and so on are given. The research proposal for this dissertation is also presented.

In chapter two, the research work on the synthesis and application of the novel PAMAM-FCD dendrimers is described. The results enlarge the application range of dendrimers and have positive significance for developing the application of organic/inorganic hybrid materials, host and guest. This chapter is divided into two sections.

In section one, a series of PAMAM-FCD dendrimers from generation one to generation five are prepared. PAMAM dendrimer is a kind of dendrimer having many groups at their periphery. The PAMAM are modified with the 2-Fluorencarboxaldehyde, and a series of dendrimers of PAMAM-FCD are

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库